

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **05069184 A**

(43) Date of publication of application: **23.03.83**

(51) Int. Cl

**B23K 35/22
C22C 21/00
// B23K103:10**

(21) Application number: **03246590**

(22) Date of filing: **30.08.91**

(71) Applicant: **NIPPON LIGHT METAL CO
LTDNIKKEI TECHNO RES CO LTD**

(72) Inventor: **HANAZAKI MASAYUKI
SUGIYAMA HARUO
KOBAYASHI TATSUYUKI**

**(54) BRAZING SHEET EXCELLENT IN CORROSION
RESISTANCE**

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide a brazing sheet excellent in corrosion resistance by securing the concentration of Zn remaining in a skin material after the brazing at a level showing a sacrifice corrosion prevention action.

CONSTITUTION: An aluminum alloy being a core

incorporates, by weight% 0.1-0.8% Cu, 0.8-2.5% Mn, 0.3-1.2% Si, 0.2-0.8% Fe, 0.05-0.2% Ti and 0.05-0.2% Mg. The aluminum alloy of the skin composed of 0.5-2.5% Mg, 1.3-3.0% Zn, 0.05-0.5% Si and 0.05-0.5% Fe and contains one or more of 0.005-0.1% In, 0.003-0.01% Be and 0.005-0.1% Ti is clad on one face of the core. A brazing materials clad on the other face of the core is composed of Al-Si based or Al-Si-Zn based material.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) **公開特許公報 (A)**

(11)特許出願公開番号

特開平5-69184

(43)公開日 平成5年(1993)3月23日

(51)Int.Cl.⁵
B 23 K 35/22
C 22 C 21/00
// B 23 K 103:10

識別記号 310 E 7362-4E
J 8928-4K

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数7(全15頁)

(21)出願番号 特願平3-246590

(22)出願日 平成3年(1991)8月30日

(71)出願人 000004743

日本軽金属株式会社

東京都港区三田3丁目13番12号

(71)出願人 000152402

株式会社日軽技研

東京都港区三田3丁目13番12号

(72)発明者 花崎 昌幸

静岡県庵原郡蒲原町蒲原1丁目34番1号

株式会社日軽技研内

(72)発明者 杉山 治男

静岡県庵原郡蒲原町蒲原1丁目34番1号

株式会社日軽技研内

(74)代理人 弁理士 小橋 信淳 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 耐食性に優れたプレーティングシート

(57)【要約】 (修正有)

【目的】 ろう付け後の皮材に残留するZn濃度を犠牲防食作用を呈するレベルに確保し、耐食性に優れたプレーティングシートを提供する。

【構成】 芯材のアルミニウム合金は、Cu:0.1~0.8重量%, Mn:0.8~2.5重量%, Si:0.3~1.2重量%, Fe:0.2~0.8重量%, Ti:0.05~0.2重量%及びMg:0.05~0.2重量%を含有する。皮材のアルミニウム合金は、芯材の一面にクラッドされ、Mg:0.5~2.5重量%, Zn:1.3~3.0重量%, Si:0.05~0.5重量%及びFe:0.05~0.5重量%を含有する組成にIn:0.005~0.1重量%, Be:0.003~0.01重量%及びTi:0.005~0.1重量%の何れか1種又は2種以上を含有させてい。また、芯材の他面にクラッドされたろう材は、Al-Si系又はAl-Si-Zn系のろう材である。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 Cu : 0. 1~0. 8重量%, Mn : 0. 8~2. 5重量%, Si : 0. 3~1. 2重量%, Fe : 0. 2~0. 8重量%, Ti : 0. 05~0. 2重量%及びMg : 0. 05~0. 2重量%を含有するアルミニウム合金の芯材と、

該芯材の一面にクラッドされたMg : 0. 5~2. 5重量%, Zn : 1. 3~3. 0重量%, Si : 0. 05~0. 5重量%, Fe : 0. 05~0. 5重量%及びIn : 0. 05~0. 1重量%を含有するアルミニウム合金の皮材と、

前記芯材の他面にクラッドされたAl-Si系ろう材又はAl-Si-Zn系ろう材からなることを特徴とする耐食性に優れたプレージングシート。

【請求項2】 Cu : 0. 1~0. 8重量%, Mn : 0. 8~2. 5重量%, Si : 0. 3~1. 2重量%, Fe : 0. 2~0. 8重量%, Ti : 0. 05~0. 2重量%及びMg : 0. 05~0. 2重量%を含有するアルミニウム合金の芯材と、

該芯材の一面にクラッドされたMg : 0. 5~2. 5重量%, Zn : 1. 3~3. 0重量%, Si : 0. 05~0. 5重量%, Fe : 0. 05~0. 5重量%, In : 0. 05~0. 1重量%及びTi : 0. 005~0. 1重量%を含有するアルミニウム合金の皮材と、

前記芯材の他面にクラッドされたAl-Si系ろう材又はAl-Si-Zn系ろう材からなることを特徴とする耐食性に優れたプレージングシート。

【請求項3】 Cu : 0. 1~0. 8重量%, Mn : 0. 8~2. 5重量%, Si : 0. 3~1. 2重量%, Fe : 0. 2~0. 8重量%, Ti : 0. 05~0. 2重量%及びMg : 0. 05~0. 2重量%を含有するアルミニウム合金の芯材と、

該芯材の一面にクラッドされたMg : 0. 5~2. 5重量%, Zn : 1. 3~3. 0重量%, Si : 0. 05~0. 5重量%, Fe : 0. 05~0. 5重量%及びBe : 0. 03~0. 01重量%を含有するアルミニウム合金の皮材と、

前記芯材の他面にクラッドされたAl-Si系ろう材又はAl-Si-Zn系ろう材からなることを特徴とする耐食性に優れたプレージングシート。

【請求項4】 Cu : 0. 1~0. 8重量%, Mn : 0. 8~2. 5重量%, Si : 0. 3~1. 2重量%, Fe : 0. 2~0. 8重量%, Ti : 0. 05~0. 2重量%及びMg : 0. 05~0. 2重量%を含有するアルミニウム合金の芯材と、

該芯材の一面にクラッドされたMg : 0. 5~2. 5重量%, Zn : 1. 3~3. 0重量%, Si : 0. 05~0. 5重量%, Fe : 0. 05~0. 5重量%, Be : 0. 03~0. 01重量%及びTi : 0. 005~0. 1重量%を含有するアルミニウム合金の皮材と、

2

前記芯材の他面にクラッドされたAl-Si系ろう材又はAl-Si-Zn系ろう材からなることを特徴とする耐食性に優れたプレージングシート。

【請求項5】 Cu : 0. 1~0. 8重量%, Mn : 0. 8~2. 5重量%, Si : 0. 3~1. 2重量%, Fe : 0. 2~0. 8重量%, Ti : 0. 05~0. 2重量%及びMg : 0. 05~0. 2重量%を含有するアルミニウム合金の芯材と、

該芯材の一面にクラッドされたMg : 0. 5~2. 5重量%, Zn : 1. 3~3. 0重量%, Si : 0. 05~0. 5重量%, Fe : 0. 05~0. 5重量%及びTi : 0. 005~0. 1重量%を含有するアルミニウム合金の皮材と、

前記芯材の他面にクラッドされたAl-Si系ろう材又はAl-Si-Zn系ろう材からなることを特徴とする耐食性に優れたプレージングシート。

【請求項6】 ろう付け後の皮材中に含まれる残留Zn濃度が0. 8~1. 5重量%となるように、クラッド率8~25%で請求項1~5の何れかに記載の皮材が芯材に貼り合わされている請求項1記載のプレージングシート。

【請求項7】 請求項1~6の何れかに記載の芯材は、鋳塊の均熱処理によって微細な α -Al-(Fe, Mn)-Si系金属間化合物及びAl-Mn-Cu-Ti系金属間化合物が分散析出したものであることを特徴とするプレージングシート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、自動車用熱交換器等として使用され、ろう付け性、ろう付け後の強度及び耐食性に優れたプレージングシートに関する。

【0002】

【従来の技術】 アルミニウム製の熱交換器は、各部材をろう付けすることにより組み立てられている。このとき、ろう付けされるアルミニウム材料の表面を清浄化し且つろう材に対する濡れ性を向上させるため、非腐食性のフラックスが使用される。以下、本願明細書においては、この非腐食性フラックスを使用したろう付け法を、ノコロック法という。

【0003】 ラジエータチューブ、座板、レンフォース、オイルクーラ、ヒータコア等の液体に接触する接液部は、十分な耐食性をもつことが要求される。そこで、皮材及びろう材を芯材にクラッドしたプレージングシートが接液部構成材料として使用されている。たとえば特開平2-175093号公報では、3003等のAl-Mn系合金を芯材とし、この芯材に4343, 4045等のAl-Si系合金をろう材として、また7072等のAl-Zn系合金を皮材としてクラッドしたものが紹介されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、軽量化、コストダウン等の要求に応えるため、熱交換器構成材料として、強度や耐食性等を劣化させることなく薄肉化した材料が強く望まれている。また、材料の薄肉化に伴い、ろう付け後における添加元素の拡散状態が従来とは異なり、これまで使用されている材料では接液部の耐食性が不足することが明らかになってきた。しかも、最近の環境問題、高出力化等に応じて、熱交換器もより過酷な高温、腐食雰囲気に晒されるようになってきている。そのため、材料強度及び耐食性についても、より優れたプレージングシートが要求される。

【0005】本発明は、このような要求に応えるべく案出されたものであり、各層間の挙動を考慮に入れて芯材、皮材及びろう材の材質を特定することにより、耐食性、ろう付け性、ろう付け後の強度等において優れ、薄肉化した熱交換器としても十分な特性を発揮するプレージングシートを提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明のプレージングシートは、その目的を達成するため、Cu : 0. 1 ~ 0. 8 重量%, Mn : 0. 8 ~ 2. 5 重量%, Si : 0. 3 ~ 1. 2 重量%, Fe : 0. 2 ~ 0. 8 重量%, Ti : 0. 05 ~ 0. 2 重量% 及び Mg : 0. 05 ~ 0. 2 重量% を含有するアルミニウム合金の芯材と、該芯材の一面にクラッドされた Mg : 0. 5 ~ 2. 5 重量%, Zn : 1. 3 ~ 3. 0 重量%, Si : 0. 05 ~ 0. 5 重量% 及び Fe : 0. 05 ~ 0. 5 重量% を含有する組成に In : 0. 005 ~ 0. 1 重量%, Be : 0. 003 ~ 0. 01 重量% 及び Ti : 0. 005 ~ 0. 1 重量% の何れか 1 種又は 2 種以上を含有させたアルミニウム合金の皮材と、前記芯材の他面にクラッドされた Al-Si 系ろう材又は Al-Si-Zn 系ろう材からなることを特徴とする。皮材は、更に微細化材として B を 0. 0 0 1 ~ 0. 0 1 重量% 含有することができる。

【0007】ここで、ろう付け後の皮材中に含まれる残留 Zn 濃度が 0. 8 ~ 1. 5 重量% となるように、全板厚に対する皮材のクラッド比率で 8 ~ 25% で芯材と皮材とをクラッドすることが好ましい。また、芯材としては、鋳塊の均熱処理によって微細な α -Al-(Fe, Mn)-Si 系金属間化合物及び Al-Mn-Cu-Ti 系金属間化合物が分散析出したものが好ましい。

【0008】このプレージングシートは、Cu : 0. 1 ~ 0. 8 重量%, Mn : 0. 8 ~ 2. 5 重量%, Si : 0. 3 ~ 1. 2 重量%, Fe : 0. 2 ~ 0. 8 重量%, Ti : 0. 05 ~ 0. 2 重量% 及び Mg : 0. 05 ~ 0. 2 重量% を含有するアルミニウム合金の鋳塊を 430 ~ 530°C に 1 ~ 5 時間加熱する均熱処理を施し、該鋳塊から圧延された板材を芯材とし、Mg : 0. 5 ~ 2. 5 重量%, Zn : 1. 3 ~ 3. 0 重量%, Si : 0. 05 ~ 0. 5 重量% 及び Fe : 0. 05 ~ 0. 5 重

量% を含有する組成に更に In : 0. 005 ~ 0. 1 重量%, Be : 0. 003 ~ 0. 01 重量% 及び Ti : 0. 005 ~ 0. 1 重量% の何れか 1 種又は 2 種以上を含有させたアルミニウム合金及び Al-Si 系ろう材又は Al-Si-Zn 系ろう材を前記芯材のそれぞれの面に熱間圧延及び冷間圧延で 3 層クラッドすることにより製造される。

【0009】

【作 用】本発明者等は、特に材料強度を中心として、ろう付け性を満足しながら且つ接液部に対して十分な耐食性を呈するアルミニウム合金製 3 層クラッド材を開発すべく種々の調査・研究を行った。

【0010】強度、ろう付け性、耐食性等の問題を解決するためには、3 層クラッド材の各層単独についての材料的な検討だけでは不十分であり、皮材、芯材及びろう材の相互間の相乗効果を考慮に入れて各層の材質を選定する必要がある。たとえば、ろう付け後の強度向上を図るため Mg 含有量を高めたアルミニウム合金製の芯材を使用するとき、ろう付け時の加熱温度が 400°C 以上になると、Mg が拡散し易くなり、ろう材表面の Mg 濃度が上昇する。ろう材に濃縮した Mg は、ノコロック法で使用する非腐食性フラックスと反応し、表面清浄や濡れ性向上等に必要なフラックスを消費する。そのため、実質的に有効フラックス量が不足し、ろう付け不良の原因となる。他方、所定含有量よりも少ない Mg を添加した芯材にあっては、強度が不足し、薄肉化が困難になる。

【0011】また、芯材に Mg を添加することによって強度の向上が図られたとしても、アルミニウム合金材料の電位が Mg 添加によって卑になる。そのため、芯材とフィン或いは皮材との電位差が少なくなる。この電位差の減少によって、フィン、皮材等の犠牲陽極作用が低下し、熱交換器の耐食性が劣化する。

【0012】そこで、本発明者等は、これら各層間の相乗作用を考慮して、芯材、皮材及びろう材の材質を総合的に規定することにより、耐孔食性を始めとする耐食性に優れたプレージングシートを開発し、その一部を特願平3-174375号として出願した。本発明は、In, Be, Ti 等を更に皮材に含有させることによって、先願で提案したプレージングシートの特性を更に高めるべく改良を加えたものである。なかでも、ろう付け後における皮材の残留 Zn 濃度が 0. 8 ~ 1. 5 重量% となるように、板厚に対する皮材のクラッド比率を 8 ~ 25% の範囲に設定することが好ましい。

【0013】芯材に添加されている Mg 成分は、製板時における鋳塊のソーキング工程で 200 ~ 400°C に昇温する過程で鋳塊に含有されている Si と反応し、微細な金属間化合物 Mg₂Si を生成する。金属間化合物 Mg₂Si は、更に昇温が進行して 400°C を超えるようになると、マトリックスに固溶し始める。このとき、金属間化合物 Mg₂Si が存在した部分に、 α -Al(Fe, Mn)-Si 系金属間化合物が析出する。

e, Mn) Si 相が、平均粒径 0.1 μm 以下で微細且つ均一に析出する。この析出によって、ろう付け後の強度が向上する。

【0014】また、この種のプレージングシートは、通常 580～610 °C に 1～10 分間保持されることによってろう付けされる。プレージングシートがろう付け温度に加熱されると、マトリックスに固溶した一部の金属間化合物 Mg, Si により時効が進行し、ろう付け後の強度が向上する。

【0015】ソーキング時の高温加熱によって固溶した金属間化合物 Mg, Si は、熱間圧延後の冷却過程或いは中間焼鈍で再度析出する。析出した金属間化合物 Mg, Si はろう付け時に拡散し難く、ろう材表面に対する Mg の供給が抑制される。したがって、Mg によるフラックスの消費が防止され、ろう付け性が阻害されることなくなる。

【0016】芯材に含まれている Cu は、Mg 添加や α -Al (Fe, Mn) Si 相析出に起因して芯材の電位が卑になることを防止し、芯材を貴な電位に維持する。また、芯材の Cu は、ろう付け性に何らの悪影響を与えることなく、Al, Cu に基づく時効硬化によってろう付け後の強度を向上させる。

【0017】芯材に添加された Ti は、鋳造組織を微細にすると共にコアリングを起こし、ろう付け後において孔食の発生を防止し、耐食性を向上させる。また、ソーキング、中間焼鈍、ろう付け等の加熱の際に、平均粒径 0.1 μm 以下の微細な Al-Mn-Cu-Ti 系金属間化合物を形成する。この金属間化合物は、孔食の発生を防ぎ、耐食性を向上させる。

【0018】また、皮材に 1.3～3 重量% の Zn を添加することによって、ろう付け後のチューブの内部循環水に対する耐食性が向上する。内部循環水に対する耐孔食性には、1.2 重量% 未満の Zn を含有するアルミニウム合金 7072 をクラッドする方法が通常採用されているが、チューブの薄肉化に伴って内部循環水に対する耐孔食性を更に向上させる必要がある。たとえば、従来の 7072 クラッド構成の薄肉化チューブでは、ろう付け時の加熱によって皮材から芯材に Zn が拡散し、皮材の残留 Zn 濃度が 0.8 重量% 未満になる。このような低濃度の残留 Zn では、犠牲陽極作用が不十分となり、芯材を防食する作用が期待できない。

【0019】この点、皮材に 1.3～3 重量% の Zn を添加し、且つクラッド率を 8～25% に維持するとき、ろう付け後において皮材の Zn 濃度を 0.8～1.5 重量% の範囲に保つことができる。そのため、皮材の犠牲陽極作用によって芯材が防食され、薄肉化されたチューブを使用することが可能となる。

【0020】熱交換器の形状によっては、ろう付け時の加熱条件が異なる。長い加熱時間を必要とする場合は、1.3～3 重量% の範囲で皮材の Zn 含有量を増加

させ、及び／又は 8～25% の範囲でクラッド率を増加させる。逆に、短い加熱時間でろう付けが行われる場合、皮材の Zn 含有量及びクラッド率を減少させる。何れにおいても、ろう付け後における皮材の残留 Zn 濃度を 0.8～1.5 重量% の範囲に維持する限り、芯材に対する防食効果が顕著に現れる。

【0021】残留 Zn 濃度が 1.5 重量% を超えると、犠牲陽極として働く皮材が短期間に消耗してしまう。そこで、残留 Zn 濃度を 1.5 重量% 以下に抑えるため、皮材の Zn 含有量を 3 重量% 以下とし、好ましくはクラッド率を 25% 以下にする。また、残留 Zn 濃度が 0.8 重量% 未満であると所定の耐孔食性が得られないため、皮材の Zn 含有量を 1.3 重量% 以上とし、好ましくは 8% 以上のクラッド率を設定する。なお、クラッド率が 25% を超えると、板厚に対する皮材の厚さが増し、薄肉化の要求によってトータルの板厚が制約を受けているクラッド材における芯材の厚みがその分だけ減少する。そのため、ろう付け後の強度が低下することになる。

【0022】皮材に添加された Be 及び／又は In は、この残留 Zn 濃度に対して次のような作用で効果を奏するものと推察される。すなわち、皮材に添加された Be は、Mg と共同して強固で緻密な複合酸化皮膜を作り、この複合酸化皮膜によってろう付け中に高温加熱されたプレージングシートの皮材から Mg の蒸発が抑制される。また、In は、それ自体で Zn の代替的な作用をもつ合金元素であり、しかも Zn に比較して蒸気圧が低い。したがって、ろう付け時の加熱によって飛散することがなく、Zn を補完する作用を呈する。このような理由から、残留 Zn 濃度或いは In で補完された残留 Zn 濃度が所定値に維持され、所期の耐食性が確保される。

【0023】皮材に含まれる 0.5～2.5 重量% の Mg は、皮材の Zn 成分と相俟つ犠牲陽極効果を高める作用を呈する。皮材の Mg は、ろう付け時の加熱によって 70～150 μm 程度の深さまで芯材に拡散し、ろう付け後の強度を高める上でも有効である。また、Mg の拡散速度は Zn の拡散速度よりも大きいため、ろう付け中に Zn の拡散が抑制され、ろう付け後の Zn 濃度の低下も有効に防止される。しかも、Mg 含有量をこの範囲に設定するとき、ろう付け中に Mg がろう材層まで拡散することができないので、ろう付け性が損なわれない。

【0024】ろう材としては、4045, 4343 等の Al-Si 系合金が使用される。また、熱交換器の構成部材であるフィン、ろう材、芯材の間で、ろう付け後の電位関係が（卑）フィン < ろう材 < 芯材（貴）にならない限り、0.5～2.5 重量% の Zn を Al-Si 合金系のろう材に添加して最適電位勾配を得ることができる。芯材の防食を図る最適電位勾配としては、フィン材とろう材及びろう材と芯材との間に電位差 50 mV 以上

を確保することが好ましい。

【0025】本発明は、以上の知見に基づき、芯材、フィン材及びろう材の材質を総合的に選定することによって完成されたものである。次いで、各層の成分及びその含有量について説明する。

【0026】[芯材の組成]

Cu : 固溶してマトリックスを強化すると共に、芯材を貴の電位に維持する上で、Cuは有効な元素である。この効果は、Cu含有量が0.1重量%未満では小さい。しかし、Cu含有量が0.8重量%を超えると、耐食性が低下する。そこで、芯材のCu含有量を0.1~0.8重量%、好ましくは0.2~0.6重量%の範囲に規定した。

【0027】Mn : 微細なAl-Mn-Si系金属間化合物をソーキング時に分散析出させ、芯材の強度を向上する上で、Mnは有効な元素である。また、芯材の孔食電位を貴に移行させ、皮材との間に電位勾配を形成することによって、皮材の陰極防食効果を発揮させる作用を呈する。これらの効果は、Mn含有量が0.8重量%未満では小さくなる。しかし、2.5重量%を超えるMn含有量では、Mn添加による効果が飽和するばかりでなく、鋳造時に巨大な金属間化合物が形成され、加工性を阻害する。そこで、Mn含有量を0.8~2.5重量%、好ましくは1.0~2.0重量%の範囲に規定した。

【0028】Si : Mgと結合してMg₂Si化合物を形成し、Mg成分を芯材中に固定する上で必要な元素である。このSi含有によってろう材の表面に対するMg成分の拡散移動が抑制され、ろう付け性及び強度の低下が防止される。また、ソーキング時に微細な α -Al-(Fe, Mn)-Si系化合物を分散析出させ、芯材の強度を向上させる。しかし、Si含有量が0.3重量%未満では、芯材に対する強度向上作用が小さい。逆に、Si含有量が1.2重量%を超えると、芯材の溶融温度が低下し、ろう付け時の加熱によって溶け落ちや変形等の欠陥が発生し易くなる。したがって、芯材のSi含有量は、0.3~1.2重量%、好ましくは0.5~1.0重量%の範囲とした。

【0029】Ti : 鋳造組織の微細化すると共に、カソード反応を抑制する作用を呈する。しかし、Ti含有量が0.05重量%未満では、効果が小さい。逆に、Ti含有量が0.20重量%を超えると、鋳造時に巨大な金属間化合物が形成され、加工性を阻害するばかりでなく、巨大な金属間化合物とマトリックスとの間に局部電池が形成され、耐孔食性が劣化する。そのため、Ti含有量は、0.05~0.20重量%、好ましくは0.06~0.14重量%の範囲に設定した。

【0030】Fe : 熱間圧延性及び強度を向上する上で、有効な元素である。0.2重量%未満のFe含有量では、これらの効果が小さい。しかし、Fe含有量が

0.8重量%を超えると、却って耐孔食性が阻害される。そこで、0.2~0.8重量%、好ましくは0.3~0.6重量%の範囲に、Fe含有量を規定した。

【0031】Mg : 材料強度及び耐食性を向上させる上で、Mgは有効な合金元素である。しかし、0.2重量%を超えてMgを含有させると、ろう付け性が著しく阻害される。また、0.05重量%未満のMg添加では、効果が小さい。したがって、芯材のMg含有量は、0.05~0.20重量%以下、好ましくは0.08~0.18重量%の範囲に規定した。

【0032】[皮材の組成]

Zn : 犠牲陽極作用によって接液部のチューブ芯材を保護する上で、必須の合金成分である。しかし、Znはろう付け時に拡散し易いため、皮材の残留Zn濃度として0.8重量%以上を確保することが好ましい。また、残留Zn濃度の上限は、犠牲陽極として消耗する速度を考慮して1.5重量%にすることが好ましい。この残留Zn濃度を得るため、チューブ材の板厚が0.3mm以下の場合には、皮材に添加するZn含有量として1.3重量%以上が必要である。このとき、1.3重量%未満のZn含有量では、拡散によって残留Zn濃度が0.8重量%を超えることができず、耐孔食性が低下する。また、皮材に添加されるZnの含有量が3.0重量%を超えると、チューブ皮材中の残留Zn濃度が1.5重量%を超えて、チューブ内に目詰りを発生させる原因である接液時の腐食生成量が多くなる。したがって、皮材のZn含有量は、1.3~3.0重量%、好ましくは1.5~2.5重量%の範囲に規定した。

【0033】Mg : 皮材中のMg成分は、Znによる犠牲陽極効果を高める作用を呈する。また、皮材に含まれるMg成分は、芯材に拡散してろう付け性を阻害されることなく、強度の向上が図られる。このような効果を得るために、0.5重量%以上の含有量でMgを添加することが必要である。しかし、2.5重量%を超えてMgを皮材に含有させると、皮材の電位が必要以上に貴になり、皮材の消耗が促進される。そこで、皮材のMg含有量を0.5~2.5重量%、好ましくは0.6~2.0重量%の範囲に設定した。

【0034】Si : 皮材中のSi成分は、Mg成分と反応し微細な金属間化合物Mg₂Siを生成することによって、ろう付け後の強度を向上させる。この強度向上効果は、Si含有量が0.05重量%未満では小さい。また、皮材に含有されているSi成分は、Al-Fe-Si系の金属間化合物を形成する要因である。このAl-Fe-Si系の金属間化合物は、Al-Zn系金属間化合物よりも電気化学的に貴であるため、孔食の核として作用し犠牲陽極効果を減じる。Al-Fe-Si系の金属間化合物の形成は、Si含有量が0.5重量%を超えるとき顕著に現れる。したがって、皮材中のSi含有量は、0.05~0.5重量%の範囲に規定した。

【0035】Fe:Fe成分は、熱間圧延性及び強度の向上に寄与する。しかし、0.05重量%未満のFe含有量では、性質改善の効果が小さい。逆に、0.5重量%を超えるFe含有量では、却って耐食性が阻害される。したがって、0.05~0.5重量%の範囲にFe含有量を規制した。

【0036】In:Znの代替となる合金元素であり、犠牲防食作用を呈する。しかも、Znに比較して蒸気圧が低く、ろう付け時に高温過熱された状態でも蒸発することが少ない。そのため、0.005~0.1重量%のInを含有する皮材では、孔食が抑えられ、全面腐食に至ることがない。このようなInの作用は、含有量が0.005重量%以上で顕著となる。また、In含有量が0.1重量%を超える場合であっても、犠牲防食効果がみられるものの、增量に見合った性質改善が得られず、却って高価なInを使用することから価格面での欠点が大きくなる。

【0037】Be:皮材にBeをMgと共に存させると、ろう付け中のMgの蒸発が抑えられる。これは、BeがMgと反応し、皮材の表面に強固で緻密な複合酸化皮膜を形成することに起因するものと推察される。その結果、皮材に含有されているZnの蒸発も抑制される。そして、冷却液が通過するパイプの内面となる皮材の表面におけるZn濃度が低下することがない。したがって、Znの犠牲防食作用が確保され、耐食性が向上する。また、Be自身にも犠牲防食作用があり、これによっても、耐食性が向上する。このような作用は、Beを0.003重量%以上で含有させると顕著になる。しかし、Beの効果は0.01重量%で飽和し、それ以上含有させても素材のコストアップを招き、価格面で好ましくない。

【0038】Ti:芯材に添加されたTiと同様に、铸造組織を微細にすると共にコアリングを起こし、ろう付け後において孔食の発生を抑制する。このような作用は、Ti含有量が0.005重量%以上で顕著となる。しかし、0.1重量%を超えるTiを含有させると、Al-Ti系、Al-B系等の金属間化合物が生成し易くなり、加工性を低下させる。そこで、Tiを皮材に含有させる場合には、その含有量を0.005~0.1重量%の範囲で選定する。

【0039】このように、In、Be及びTiは、何れも皮材の耐食性を改善する上で有効な合金元素である。これら合金元素は、1種又は2種以上を皮材に含有させることもできる。たとえば、Be及びTiを併用添加するとき、Beによる残留Zn濃度の確保及びTiによる耐孔食性の向上が同時に得られる。また、他の組み合わせにおいても、同様にそれぞれの作用・効果が奏せられる。

【0040】更に、0.001~0.01重量%のBを

皮材に含有させることもできる。Bは、铸造組織を微細化し、機械的強度等を向上させる作用を呈する。

【0041】[皮材のクラッド率] 皮材の残留Zn濃度を0.8~1.5重量%の範囲に調整するためには、クラッド率を8~25%に設定することが好ましい。残留Zn濃度には、チューブ材そのものの厚さが影響するが、皮材の厚さも大きな影響を与える。皮材の厚さが8%未満では、Znの濃度低下が大きくなり、0.8重量%以上の残留Zn濃度が得られ難くなる。逆に、クラッド率が25%を超えると、チューブ自体の強度が低下し易くなる。したがって、好ましくは8~25%の範囲にクラッド率を設定する。

【0042】[ソーキング条件] 本発明のプレージングシートは、430~530°Cで1~5時間ソーキングする均熱処理を施した鋳塊から得られる。このソーキングが430°C未満或いは1時間未満で行われると、 α -Al-(Fe, Mn)-Si系化合物及びAl-Mn-Cu-Ti系化合物を析出させる十分な反応が起ららない。逆に、530°C或いは5時間を超えるソーキングでは、析出した化合物が0.1μmを超えて粗大化し、芯材の強度を低下させる。

【0043】なお、本発明を拘束するものではないが、プレージングシートのろう付けは、N₂等の雰囲気ガスの流量を少なくした炉中で行なうことが好ましい。すなわち、Znの蒸発量は、炉内に供給されるN₂等の雰囲気ガスの流量に依存している。雰囲気ガスの流量が多くなると、Zn濃度が高く維持され、所期の犠牲防食効果に起因する耐食性の改善が図られる。

【0044】また、流出する雰囲気ガスによって蒸発したZnが持ち去られることが避けられない炉では、皮材のMg含有量を高くしたプレージングシートを使用することによって、Znの蒸発を防ぐことができる。このとき、Mg自身の蒸発は、皮材に含まれているBeで抑えられる。

【0045】

【実施例】芯材、皮材及びろう材を別々に铸造し、それ480°Cに3時間加熱する均熱処理を施し、熱間圧延後に冷間圧延を行う3層クラッド圧延によって板厚0.25mmのプレージングシートを製造した。なお、冷間圧延は、400°Cに1.5時間加熱する中間焼純を挟みながら行った。ろう材には、4045ろう材を使用した。他方、芯材には、C307系のアルミニウム合金を使用した。また、皮材としては、表1に示した成分を含有するアルミニウム合金を使用した。

【0046】

【表1】

表1： 使用した皮材の種類

試験番号	合金成分及び含有量 (残部は、A 1 及び不純物)							備考
	S 1	F e	M g	Z n	T i	I n	B e	
1	0.09	0.42	2.05	1.95	0.02	—	—	本発明
2	0.12	0.41	1.60	2.10	0.02	—	—	
3	0.09	0.42	0.99	1.98	0.01	—	—	
4	0.12	0.41	0.50	1.90	0.02	—	—	
5	0.13	0.40	0.55	2.10	0.01	—	0.005	
6	0.11	0.39	1.50	1.40	0.01	0.01	—	
7	0.11	0.39	1.55	0.52	0.01	0.01	—	比較例
8	0.14	0.60	0.54	2.00	0.01	—	0.003	
9	0.12	0.48	0.06	2.20	0.01	—	0.03	
10	0.11	0.44	0.05	2.20	0.01	—	0.01	

【0047】得られたプレーリングシートを供試材として、全長が32.5mの炉で約16分600°Cに加熱することによってノコロック法で炉中ろう付けした。このとき、炉内にN₂ガスを約0.2m/秒の流速で供給した。

【0048】ろう付けされた供試材から幅25mm、長さ100mmの試験片を切り出し、残留Zn濃度及び耐食性を調べ、調査結果を表2に示した。なお、表2における皮材の残留Zn濃度は、XMAライン分析で測定し、皮材の厚み方向最大値で表した。

【0049】耐食性試験としては、ろう材側及び端部を

樹脂でシールし、腐食液に試験片を浸漬し、88°C×8時間→35°C×16時間を1サイクルとして14回繰り返すピーカーテストを採用した。腐食液には、Cl⁻ 1000ppm, SO₄²⁻ 1000ppm, HCO₃⁻ 1000ppm及びCu²⁺ 10ppmを含む液を純水で調整したものを使用した。また、浸漬を7サイクル繰り返すごとに、腐食液を更新した。そして、試験片に発生した孔食の深さを、顕微鏡焦点深度法によって測定した。

【0050】

【表2】

表2：皮材の残留Zn濃度と最大孔食深さの関係

試験番号	合計板厚 (mm)	最大残留Zn濃度 (重量%)	最大孔食深さ (μm)	備考
1	0.265	1.52	48	本発明
2	0.236	1.16	41	
3	0.249	1.19	35	
4	0.249	0.90	76	
5	0.258	0.84	43	
6	0.252	0.85	92	
7	0.254	0.34	120	比較例
8	0.235	0.75	146	
9	0.263	0.67	118	
10	0.263	0.71	113	

【0051】表2から明らかなように、残留Zn濃度が0.8以上であるとき、最大孔食深さが100μm以下と小さく、ろう付け後に優れた耐食性が示されている。

Mg及びBeの含有量が本発明で規定した範囲にある試験番号5のプレーティングシートでは、Mg含有量を0.55重量%と比較的の低めに設定しているにも拘らず、残留Zn濃度が0.84重量%で、良好な耐孔食性をもつことが判る。

【0052】実際の熱交換器用として考慮するとき、合格ラインは、残留Zn濃度が0.8~1.5重量%の範囲にあること及び最大孔食深さが100μm以下であることが要求される。本発明に従った試験番号1~6のプレーティングシートは、何れもこの要求を満足するもので*

*ある。また、ろう付け性にも優れ、ろう付け後のプレーティングシートは、17kgf/mm²以上の引張り強さをもっていた。

30 【0053】

【発明の効果】以上に説明したように、本発明においては、各層間の反応や合金元素の拡散等を考慮して芯材、皮材及びろう材の材質を特定することにより、芯材の強度を向上させると共に、ろう付け性を低下させるMgがろう材層に拡散することを抑制しながら、皮材中の残留Zn濃度を0.8重量%以上に確保している。これにより、耐食性、ろう付け性、ろう付け後の強度等において優れたプレーティングシートが得られる。

【手続補正書】

【提出日】平成3年9月17日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正内容】

【書類名】明細書

【発明の名称】耐食性に優れたプレーティングシート

【特許請求の範囲】

【請求項1】 Cu:0.1~0.8重量%, Mn:0.8~2.5重量%, Si:0.3~1.2重量%, Fe:0.2~0.8重量%, Ti:0.05~0.2重量%及びMg:0.05~0.2重量%を含有するアルミニウム合金の芯材と、

該芯材の一面にクラッドされたMg:0.5~2.5重量%, Zn:1.3~3.0重量%, Si:0.05~

0.5重量%, Fe: 0.05~0.5重量%及びIn: 0.005~0.1重量%を含有するアルミニウム合金の皮材と、

前記芯材の他面にクラッドされたAl-Si系ろう材又はAl-Si-Zn系ろう材からなることを特徴とする耐食性に優れたプレージングシート。

【請求項2】 Cu: 0.1~0.8重量%, Mn: 0.8~2.5重量%, Si: 0.3~1.2重量%, Fe: 0.2~0.8重量%, Ti: 0.05~0.2重量%及びMg: 0.05~0.2重量%を含有するアルミニウム合金の芯材と、

該芯材の一面にクラッドされたMg: 0.5~2.5重量%, Zn: 1.3~3.0重量%, Si: 0.05~0.5重量%, Fe: 0.05~0.5重量%, In: 0.005~0.1重量%及びTi: 0.005~0.1重量%を含有するアルミニウム合金の皮材と、

前記芯材の他面にクラッドされたAl-Si系ろう材又はAl-Si-Zn系ろう材からなることを特徴とする耐食性に優れたプレージングシート。

【請求項3】 Cu: 0.1~0.8重量%, Mn: 0.8~2.5重量%, Si: 0.3~1.2重量%, Fe: 0.2~0.8重量%, Ti: 0.05~0.2重量%及びMg: 0.05~0.2重量%を含有するアルミニウム合金の芯材と、

該芯材の一面にクラッドされたMg: 0.5~2.5重量%, Zn: 1.3~3.0重量%, Si: 0.05~0.5重量%, Fe: 0.05~0.5重量%及びBe: 0.003~0.01重量%を含有するアルミニウム合金の皮材と、

前記芯材の他面にクラッドされたAl-Si系ろう材又はAl-Si-Zn系ろう材からなることを特徴とする耐食性に優れたプレージングシート。

【請求項4】 Cu: 0.1~0.8重量%, Mn: 0.8~2.5重量%, Si: 0.3~1.2重量%, Fe: 0.2~0.8重量%, Ti: 0.05~0.2重量%及びMg: 0.05~0.2重量%を含有するアルミニウム合金の芯材と、

該芯材の一面にクラッドされたMg: 0.5~2.5重量%, Zn: 1.3~3.0重量%, Si: 0.05~0.5重量%, Fe: 0.05~0.5重量%, Be: 0.003~0.01重量%及びTi: 0.005~0.1重量%を含有するアルミニウム合金の皮材と、

前記芯材の他面にクラッドされたAl-Si系ろう材又はAl-Si-Zn系ろう材からなることを特徴とする耐食性に優れたプレージングシート。

【請求項5】 Cu: 0.1~0.8重量%, Mn: 0.8~2.5重量%, Si: 0.3~1.2重量%, Fe: 0.2~0.8重量%, Ti: 0.05~0.2重量%及びMg: 0.05~0.2重量%を含有するアルミニウム合金の芯材と、

該芯材の一面にクラッドされたMg: 0.5~2.5重量%, Zn: 1.3~3.0重量%, Si: 0.05~0.5重量%, Fe: 0.05~0.5重量%及びTi: 0.005~0.1重量%を含有するアルミニウム合金の皮材と、

前記芯材の他面にクラッドされたAl-Si系ろう材又はAl-Si-Zn系ろう材からなることを特徴とする耐食性に優れたプレージングシート。

【請求項6】 ろう付け後の皮材中に含まれる残留Zn濃度が0.8~1.5重量%となるように、クラッド率8~25%で請求項1~5の何れかに記載の皮材が芯材に貼り合わされている請求項1記載のプレージングシート。

【請求項7】 請求項1~6の何れかに記載の芯材は、鋳塊の均熱処理によって微細な α -Al-(Fe, Mn)-Si系金属間化合物及びAl-Mn-Cu-Ti系金属間化合物が分散析出したものであることを特徴とするプレージングシート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、自動車用熱交換器等として使用され、ろう付け性、ろう付け後の強度及び耐食性に優れたプレージングシートに関する。

【0002】

【従来の技術】 アルミニウム製の熱交換器は、各部材をろう付けすることにより組み立てられている。このとき、ろう付けされるアルミニウム材料の表面を清浄化し且つろう材に対する濡れ性を向上させるため、非腐食性のフラックスが使用される。以下、本願明細書においては、この非腐食性フラックスを使用したろう付け法を、ノコロック法という。

【0003】 ラジエータチューブ、座板、レインフォース、オイルクーラ、ヒータコア等の液体に接触する接液部は、十分な耐食性をもつことが要求される。そこで、皮材及びろう材を芯材にクラッドしたプレージングシートが接液部構成材料として使用されている。たとえば特開平2-175093号公報では、3003等のAl-Mn系合金を芯材とし、この芯材に4343, 4045等のAl-Si系合金をろう材として、また7072等のAl-Zn系合金を皮材としてクラッドしたものが紹介されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、軽量化、コストダウン等の要求に応えるため、熱交換器構成材料として、強度や耐食性等を劣化させることなく薄肉化した材料が強く望まれている。また、材料の薄肉化に伴い、ろう付け後における添加元素の拡散状態が従来とは異なり、これまで使用されている材料では接液部の耐食性が不足することが明らかになってきた。しかも、最近の環境問題、高出力化等に応じて、熱交換器もより過酷な高

温、腐食雰囲気に晒されるようになってきている。そのため、材料強度及び耐食性についても、より優れたプレーシングシートが要求される。

【0005】本発明は、このような要求に応えるべく案出されたものであり、各層間の挙動を考慮に入れて芯材、皮材及びろう材の材質を特定することにより、耐食性、ろう付け性、ろう付け後の強度等において優れ、薄肉化した熱交換器としても十分な特性を発揮するプレーシングシートを提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明のプレーシングシートは、その目的を達成するため、Cu:0.1~0.8重量%、Mn:0.8~2.5重量%、Si:0.3~1.2重量%、Fe:0.2~0.8重量%、Ti:0.05~0.2重量%及びMg:0.05~0.2重量%を含有するアルミニウム合金の芯材と、該芯材の一面にクラッドされたMg:0.5~2.5重量%、Zn:1.3~3.0重量%、Si:0.05~0.5重量%及びFe:0.05~0.5重量%を含有する組成にIn:0.005~0.1重量%、Be:0.003~0.01重量%及びTi:0.005~0.1重量%の何れか1種又は2種以上を含有させたアルミニウム合金の皮材と、前記芯材の他面にクラッドされたAl-Si系ろう材又はAl-Si-Zn系ろう材からなることを特徴とする。皮材は、更に微細化材としてBを0.01~0.01重量%含有することができる。

【0007】ここで、ろう付け後の皮材中に含まれる残留Zn濃度が0.8~1.5重量%となるように、全板厚に対する皮材のクラッド比率で8~25%で芯材と皮材とをクラッドすることが好ましい。また、芯材としては、鋳塊の均熱処理によって微細な α -Al-(Fe, Mn)-Si系金属間化合物及びAl-Mn-Cu-Ti系金属間化合物が分散析出したものが好ましい。

【0008】このプレーシングシートは、Cu:0.1~0.8重量%、Mn:0.8~2.5重量%、Si:0.3~1.2重量%、Fe:0.2~0.8重量%、Ti:0.05~0.2重量%及びMg:0.05~0.2重量%を含有するアルミニウム合金の鋳塊を430~530°Cに1~5時間加熱する均熱処理を施し、該鋳塊から圧延された板材を芯材とし、Mg:0.5~2.5重量%、Zn:1.3~3.0重量%、Si:0.05~0.5重量%及びFe:0.05~0.5重量%を含有する組成に更にIn:0.005~0.1重量%、Be:0.003~0.01重量%及びTi:0.005~0.1重量%の何れか1種又は2種以上を含有させたアルミニウム合金及びAl-Si系ろう材又はAl-Si-Zn系ろう材を前記芯材のそれぞれの面に熱間圧延及び冷間圧延で3層クラッドすることにより製造される。

【0009】

【作用】本発明者等は、特に材料強度を中心として、ろう付け性を満足しながら且つ接液部に対して十分な耐食性を呈するアルミニウム合金製3層クラッド材を開発すべく種々の調査・研究を行った。

【0010】強度、ろう付け性、耐食性等の問題を解決するためには、3層クラッド材の各層単独についての材料的な検討だけでは不十分であり、皮材、芯材及びろう材の相互間の相乗効果を考慮に入れて各層の材質を選定する必要がある。たとえば、ろう付け後の強度向上を図るためMg含有量を高めたアルミニウム合金製の芯材を使用するとき、ろう付け時の加熱温度が400°C以上になると、Mgが拡散し易くなり、ろう材表面のMg濃度が上昇する。ろう材に濃縮したMgは、ノコロック法で使用する非腐食性フラックスと反応し、表面清浄や濡れ性向上等に必要なフラックスを消費する。そのため、実質的に有効フラックス量が不足し、ろう付け不良の原因となる。他方、所定含有量よりも少ないMgを添加した芯材にあっては、強度が不足し、薄肉化が困難になる。

【0011】また、芯材にMgを添加することによって強度の向上が図られたとしても、アルミニウム合金材料の電位がMg添加によって卑になる。そのため、芯材とフィン或いは皮材との電位差が少なくなる。この電位差の減少によって、フィン、皮材等の犠牲陽極作用が低下し、熱交換器の耐食性が劣化する。

【0012】そこで、本発明者等は、これら各層間の相乗作用を考慮して、芯材、皮材及びろう材の材質を総合的に規定することにより、耐孔食性を始めとする耐食性に優れたプレーシングシートを開発し、その一部を特願平3-174375号として出願した。本発明は、In、Be、Ti等を更に皮材に含有させることによって、先願で提案したプレーシングシートの特性を更に高めるべく改良を加えたものである。なかでも、ろう付け後における皮材の残留Zn濃度が0.8~1.5重量%となるように、板厚に対する皮材のクラッド比率を8~25%の範囲に設定することが好ましい。

【0013】芯材に添加されているMg成分は、製板時における鋳塊のソーキング工程で200~400°Cに昇温する過程で鋳塊に含有されているSiと反応し、微細な金属間化合物Mg₂Siを生成する。金属間化合物Mg₂Siは、更に昇温が進行して400°Cを超えるようになると、マトリックスに固溶し始める。このとき、金属間化合物Mg₂Siが存在した部分に、 α -Al(Fe, Mn)Si相が、平均粒径0.1μm以下で微細且つ均一に析出する。この析出によって、ろう付け後の強度が向上する。

【0014】また、この種のプレーシングシートは、通常580~610°Cに1~10分間保持されることによってろう付けされる。プレーシングシートがろう付け温度に加熱されると、マトリックスに固溶した一部の金属間化合物Mg₂Siにより時効が進行し、ろう付け後の

強度が向上する。

【0015】ソーキング時の高温加熱によって固溶した金属間化合物Mg₂Siは、熱間圧延後の冷却過程或いは中間焼純で再度析出する。析出した金属間化合物Mg₂Siはろう付け時に拡散し難く、ろう材表面に対するMgの供給が抑制される。したがって、Mgによるフラックスの消費が防止され、ろう付け性が阻害されることなくなる。

【0016】芯材に含まれているCuは、Mg添加や α -Al (Fe, Mn) Si相析出に起因して芯材の電位が卑になることを防止し、芯材を貴な電位に維持する。また、芯材のCuは、ろう付け性に何らの悪影響を与えることなく、Al, Cuに基づく時効硬化によってろう付け後の強度を向上させる。

【0017】芯材に添加されたTiは、鋳造組織を微細にすると共にコアリングを起こし、ろう付け後において孔食の発生を防止し、耐食性を向上させる。また、ソーキング、中間焼純、ろう付け等の加熱の際に、平均粒径0.1μm以下の微細なAl-Mn-Cu-Ti系金属間化合物を形成する。この金属間化合物は、孔食の発生を防ぎ、耐食性を向上させる。

【0018】また、皮材に1.3～3重量%のZnを添加することによって、ろう付け後のチューブの内部循環水に対する耐食性が向上する。内部循環水に対する耐孔食性には、1.2重量%未満のZnを含有するアルミニウム合金7072をクラッドする方法が通常採用されているが、チューブの薄肉化に伴って内部循環水に対する耐孔食性を更に向上させる必要がある。たとえば、従来の7072クラッド構成の薄肉化チューブでは、ろう付け時の加熱によって皮材から芯材にZnが拡散し、皮材の残留Zn濃度が0.8重量%未満になる。このような低濃度の残留Znでは、犠牲陽極作用が不十分となり、芯材を防食する作用が期待できない。

【0019】この点、皮材に1.3～3重量%のZnを添加し、且つクラッド率を8～25%に維持するとき、ろう付け後において皮材のZn濃度を0.8～1.5重量%の範囲に保つことができる。そのため、皮材の犠牲陽極作用によって芯材が防食され、薄肉化されたチューブを使用することが可能となる。

【0020】熱交換器の形状によっては、ろう付け時の加熱条件が異なる。長い加熱時間を必要とする場合は、1.3～3重量%の範囲で皮材のZn含有量を増加させ、及び／又は8～25%の範囲でクラッド率を増加させる。逆に、短い加熱時間でろう付けが行われる場合、皮材のZn含有量及びクラッド率を減少させる。何れにおいても、ろう付け後における皮材の残留Zn濃度を0.8～1.5重量%の範囲に維持する限り、芯材に対する防食効果が顕著に現れる。

【0021】残留Zn濃度が1.5重量%を超えると、犠牲陽極として働く皮材が短期間に消耗してしまう。そ

こで、残留Zn濃度を1.5重量%以下に抑えるため、皮材のZn含有量を3重量%以下とし、好ましくはクラッド率を25%以下にする。また、残留Zn濃度が0.8重量%未満であると所定の耐孔食性が得られないため、皮材のZn含有量を1.3重量%以上とし、好ましくは8%以上のクラッド率を設定する。なお、クラッド率が25%を超えると、板厚に対する皮材の厚さが増し、薄肉化の要求によってトータルの板厚が制約を受けているクラッド材における芯材の厚みがその分だけ減少する。そのため、ろう付け後の強度が低下することになる。

【0022】皮材に添加されたBe及び／又はInは、この残留Zn濃度に対して次のような作用で効果を奏するものと推察される。すなわち、皮材に添加されたBeは、Mgと共同して強固で緻密な複合酸化皮膜を作り、この複合酸化皮膜によってろう付け中に高温加熱されたブレージングシートの皮材からMgの蒸発が抑制される。また、Inは、それ自体でZnの代替的な作用をもつ合金元素であり、しかもZnに比較して蒸気圧が低い。したがって、ろう付け時の加熱によって飛散することがなく、Znを補完する作用を呈する。このような理由から、残留Zn濃度或いはInで補完された残留Zn濃度が所定値に維持され、所期の耐食性が確保される。

【0023】皮材に含まれる0.5～2.5重量%のMgは、皮材のZn成分と相俟つ犠牲陽極効果を高める作用を呈する。皮材のMgは、ろう付け時の加熱によって70～150μm程度の深さまで芯材に拡散し、ろう付け後の強度を高める上でも有効である。また、Mgの拡散速度はZnの拡散速度よりも大きいため、ろう付け中ににおけるZnの拡散が抑制され、ろう付け後のZn濃度の低下も有効に防止される。しかも、Mg含有量をこの範囲に設定するとき、ろう付け中にMgがろう材層まで拡散することがないので、ろう付け性が損なわれない。

【0024】ろう材としては、4045, 4343等のAl-Si系合金が使用される。また、熱交換器の構成部材であるフィン、ろう材、芯材の間で、ろう付け後の電位関係が（卑）フィン＜ろう材＜芯材（貴）にならない限り、0.5～2.5重量%のZnをAl-Si合金系のろう材に添加して最適電位勾配を得ることができる。芯材の防食を図る最適電位勾配としては、フィン材とろう材及びろう材と芯材との間に電位差50mV以上を確保することが好ましい。

【0025】本発明は、以上の知見に基づき、芯材、フィン材及びろう材の材質を総合的に選定することによって完成されたものである。次いで、各層の成分及びその含有量について説明する。

【0026】[芯材の組成]

Cu：固溶してマトリックスを強化すると共に、芯材を貴の電位に維持する上で、Cuは有効な元素である。こ

の効果は、Cu含有量が0.1重量%未満では小さい。しかし、Cu含有量が0.8重量%を超えると、耐食性が低下する。そこで、芯材のCu含有量を0.1~0.8重量%、好ましくは0.2~0.6重量%の範囲に規定した。

【0027】Mn:微細なAl-Mn-Si系金属間化合物をソーキング時に分散析出させ、芯材の強度を向上する上で、Mnは有効な元素である。また、芯材の孔食電位を貴に移行させ、皮材との間に電位勾配を形成することによって、皮材の陰極防食効果を発揮させる作用を呈する。これらの効果は、Mn含有量が0.8重量%未満では小さくなる。しかし、2.5重量%を超えるMn含有量では、Mn添加による効果が飽和するばかりでなく、鋳造時に巨大な金属間化合物が形成され、加工性を阻害する。そこで、Mn含有量を0.8~2.5重量%、好ましくは1.0~2.0重量%の範囲に規定した。

【0028】Si: Mgと結合してMg₂Si化合物を形成し、Mg成分を芯材中に固定する上で必要な元素である。このSi含有量によってろう材の表面に対するMg成分の拡散移動が抑制され、ろう付け性及び強度の低下が防止される。また、ソーキング時に微細なAl-(Fe, Mn)-Si系化合物を分散析出させ、芯材の強度を向上させる。しかし、Si含有量が0.3重量%未満では、芯材に対する強度向上作用が小さい。逆に、Si含有量が1.2重量%を超えると、芯材の溶融温度が低下し、ろう付け時の加熱によって溶け落ちや変形等の欠陥が発生し易くなる。したがって、芯材のSi含有量は、0.3~1.2重量%、好ましくは0.5~1.0重量%の範囲とした。

【0029】Ti: 鋳造組織の微細化と共に、カソード反応を抑制する作用を呈する。しかし、Ti含有量が0.05重量%未満では、効果が小さい。逆に、Ti含有量が0.20重量%を超えると、鋳造時に巨大な金属間化合物が形成され、加工性を阻害するばかりでなく、巨大な金属間化合物とマトリックスとの間で局部電池が形成され、耐孔食性が劣化する。そのため、Ti含有量は、0.05~0.20重量%、好ましくは0.06~0.14重量%の範囲に設定した。

【0030】Fe: 熱間圧延性及び強度を向上する上で、有効な元素である。0.2重量%未満のFe含有量では、これらの効果が小さい。しかし、Fe含有量が0.8重量%を超えると、却って耐孔食性が阻害される。そこで、0.2~0.8重量%、好ましくは0.3~0.6重量%の範囲に、Fe含有量を規定した。

【0031】Mg: 材料強度及び耐食性を向上させる上で、Mgは有効な合金元素である。しかし、0.2重量%を超えてMgを含有させるとき、ろう付け性が著しく阻害される。また、0.05重量%未満のMg添加では、効果が小さい。したがって、芯材のMg含有量は、

0.05~0.20重量%以下、好ましくは0.08~0.18重量%の範囲に規定した。

【0032】[皮材の組成]

Zn: 犠牲陽極作用によって接液部のチューブ芯材を保護する上で、必須の合金成分である。しかし、Znはろう付け時に拡散し易いため、皮材の残留Zn濃度として0.8重量%以上を確保することが好ましい。また、残留Zn濃度の上限は、犠牲陽極として消耗する速度を考慮して1.5重量%にすることが好ましい。この残留Zn濃度を得るため、チューブ材の板厚が0.3mm以下の場合には、皮材に添加するZn含有量として1.3重量%以上が必要である。このとき、1.3重量%未満のZn含有量では、拡散によって残留Zn濃度が0.8重量%を超えることができず、耐孔食性が低下する。また、皮材に添加されるZnの含有量が3.0重量%を超えると、チューブ皮材中の残留Zn濃度が1.5重量%を超えて、チューブ内に目詰りを発生させる原因である接液時の腐食生成量が多くなる。したがって、皮材のZn含有量は、1.3~3.0重量%、好ましくは1.5~2.5重量%の範囲に規定した。

【0033】Mg: 皮材中のMg成分は、Znによる犠牲陽極効果を高める作用を呈する。また、皮材に含まれるMg成分は、芯材に拡散してろう付け性を阻害させることなく、強度の向上が図られる。このような効果を得るために、0.5重量%以上の含有量でMgを添加することが必要である。しかし、2.5重量%を超えてMgを皮材に含有させると、皮材の電位が必要以上に卑になり、皮材の消耗が促進される。そこで、皮材のMg含有量を0.5~2.5重量%、好ましくは0.6~2.0重量%の範囲に設定した。

【0034】Si: 皮材中のSi成分は、Mg成分と反応し微細な金属間化合物Mg₂Siを生成することによって、ろう付け後の強度を向上させる。この強度向上効果は、Si含有量が0.05重量%未満では小さい。また、皮材に含有されているSi成分は、Al-Fe-Si系の金属間化合物を形成する要因である。このAl-Fe-Si系の金属間化合物は、Al-Zn系金属間化合物よりも電気化学的に貴であるため、孔食の核として作用し犠牲陽極効果を減じる。Al-Fe-Si系の金属間化合物の形成は、Si含有量が0.5重量%を超えるとき顕著に現れる。したがって、皮材中のSi含有量は、0.05~0.5重量%の範囲に規定した。

【0035】Fe: Fe成分は、熱間圧延性及び強度の向上に寄与する。しかし、0.05重量%未満のFe含有量では、性質改善の効果が小さい。逆に、0.5重量%を超えるFe含有量では、却って耐食性が阻害される。したがって、0.05~0.5重量%の範囲にFe含有量を規制した。

【0036】In: Znの代替となる合金元素であり、犠牲防食作用を呈する。しかも、Znに比較して蒸気圧

が低く、ろう付け時に高温過熱された状態でも蒸発することが少ない。そのため、0.005～0.1重量%のInを含有する皮材では、孔食が抑えられ、腐食形態は全面腐食となり、均一溶解となる。このようなInの作用は、含有量が0.005重量%以上で顕著となる。また、In含有量が0.1重量%を超える場合であっても、犠牲防食効果がみられるものの、增量に見合った性質改善が得られず、却って高価なInを使用することから価格面での欠点が大きくなる。

【0037】Be：皮材にBeをMgと共に存させると、ろう付け中のMgの蒸発が抑えられる。これは、BeがMgと反応し、皮材の表面に強固で緻密な複合酸化皮膜を形成することに起因するものと推察される。その結果、皮材に含有されているZnの蒸発も抑制される。そして、冷却液が通過するパイプの内面となる皮材の表面におけるZn濃度が低下することがない。したがって、Znの犠牲防食作用が確保され、耐食性が向上する。また、Be自体にも、Al-Fe系金属間化合物の晶出を抑制する作用があり、これによっても耐食性が向上する。このような作用は、Beを0.003重量%以上で含有させるとき顕著になる。しかし、Beの効果は0.01重量%で飽和し、それ以上含有させても素材のコストアップを招き、価格面で好ましくない。

【0038】Ti：芯材に添加されたTiと同様に、铸造組織を微細にすると共にコアリングを起こし、ろう付け後において孔食の発生を抑制する。このような作用は、Ti含有量が0.005重量%以上で顕著となる。しかし、0.1重量%を超えるTiを含有させるとき、Al-Ti系、Al-B系等の金属間化合物が生成し易くなり、加工性を低下させる。そこで、Tiを皮材に含有させる場合には、その含有量を0.005～0.1重量%の範囲で選定する。

【0039】このように、In、Be及びTiは、何れも皮材の耐食性を改善する上で有効な合金元素である。これら合金元素は、1種又は2種以上を皮材に含有させることもできる。たとえば、Be及びTiを併用添加するとき、Beによる残留Zn濃度の確保及びTiによる耐孔食性の向上が同時に得られる。また、他の組み合わせにおいても、同様にそれぞれの作用・効果が奏せられる。

【0040】更に、0.001～0.01重量%のBを皮材に含有させることもできる。Bは、铸造組織を微細化し、機械的強度等を向上させる作用を呈する。

【0041】【皮材のクラッド率】皮材の残留Zn濃度を0.8～1.5重量%の範囲に調整するためには、クラッド率を8～25%に設定することが好ましい。残留Zn濃度には、チューブ材そのものの厚さが影響するが、皮材の厚さも大きな影響を与える。皮材の厚さが8

%未満では、Znの濃度低下が大きくなり、0.8重量%以上の残留Zn濃度が得られ難くなる。逆に、クラッド率が25%を超えると、チューブ自体の強度が低下し易くなる。したがって、好ましくは8～25%の範囲にクラッド率を設定する。

【0042】【ソーキング条件】本発明のプレージングシートは、430～530°Cで1～5時間ソーキングする均熱処理を施した鋳塊から得られる。このソーキングが430°C未満或いは1時間未満で行われると、 α -Al-(Fe, Mn)-Si系化合物及びAl-Mn-Cu-Ti系化合物を析出させる十分な反応が起らしない。逆に、530°C或いは5時間を超えるソーキングでは、析出した化合物が0.1μmを超えて粗大化し、芯材の強度を低下させる。

【0043】なお、本発明を拘束するものではないが、プレージングシートのろう付けは、N₂等の雰囲気ガスの流量を少なくした炉中で行なうことが好ましい。すなわち、Znの蒸発量は、炉内に供給されるN₂等の雰囲気ガスの流量に依存している。雰囲気ガスの流量が多くなるれば、雰囲気ガスによって持ち去られるZn量も多くなる。この点から、雰囲気ガスの流量を抑えた炉を使用するとき、残留Zn濃度が高く維持され、所期の犠牲防食効果に起因する耐食性の改善が図られる。

【0044】また、流出する雰囲気ガスによって蒸発したZnが持ち去られることが避けられない炉では、皮材のMg含有量を高くしたプレージングシートを使用することによって、Znの蒸発を防ぐことができる。このとき、Mg自体の蒸発は、皮材に含まれているBeで抑えられる。しかも、Mg自体がろう付け加熱時に表面にMgO皮膜を生成することによって、Mgの蒸発が抑制される。

【0045】

【実施例】芯材、皮材及びろう材を別々に铸造し、それぞれ480°Cに3時間加熱する均熱処理を施し、熱間圧延後に冷間圧延を行う3層クラッド圧延によって板厚0.25mmのプレージングシートを製造した。なお、冷間圧延は、400°Cに1.5時間加熱する中間焼鈍を挟みながら行った。ろう材には、4045ろう材を使用した。他方、芯材には、Cu:0.5重量%, Si:0.9重量%, Mg:0.15重量%, Mn:1.1重量%, Ti:0.1重量%, Fe:0.5重量%を含有するアルミニウム合金を使用した。また、皮材としては、表1に示した成分を含有するアルミニウム合金を使用した。

【0046】

【表1】

表1：使用した皮材の種類 (重量%)

試料番号	合金成分及び含有量 (残部は、A1及び不純物)							備考
	Si	Fe	Mg	Zn	Ti	In	Be	
1	0.09	0.42	2.05	1.95	0.02	—	—	
2	0.12	0.41	1.60	2.10	0.02	—	—	
3	0.09	0.42	0.99	1.98	0.01	—	—	
4	0.12	0.41	0.50	1.90	0.02	—	—	
5	0.13	0.40	0.55	2.10	0.01	—	0.005	
6	0.11	0.39	1.50	1.40	0.01	0.01	—	
7	0.11	0.39	1.55	0.52	0.01	0.01	—	
8	0.14	0.60	0.54	2.00	0.01	—	0.003	
9	0.12	0.48	0.06	2.20	0.01	—	0.03	
10	0.11	0.44	0.05	2.20	0.01	—	0.01	

【0047】得られたプレーティングシートを供試材として、全長が32.5mの炉で約16分600°Cに加熱することによってノコロック法で炉中ろう付けした。このとき、炉内にN₂ガスを約0.2m/秒の流速で供給した。

【0048】ろう付けされた供試材から幅25mm、長さ100mmの試験片を切り出し、残留Zn濃度及び耐食性を調べ、調査結果を表2に示した。なお、表2における皮材の残留Zn濃度は、XMAライン分析で測定し、皮材の厚み方向最大値で表した。

【0049】耐食性試験としては、ろう材側及び端部を

樹脂でシールし、腐食液に試験片を浸漬し、88°C×8時間→35°C×16時間を1サイクルとして14回繰り返すピーカーテストを採用した。腐食液には、Cl⁻ 1000ppm, SO₄²⁻ 1000ppm, HCO₃⁻ 1000ppm及びCu²⁺ 10ppmを含む液を純水で調整したものを使用した。また、浸漬を7サイクル繰り返すごとに、腐食液を更新した。そして、試験片に発生した孔食の深さを、顕微鏡焦点深度法によって測定した。

【0050】

【表2】

表2：皮材の残留Zn濃度と最大孔食深さ及びクラッド率の関係

試験番号	合計板厚 (mm)	最大残留Zn濃度 (重量%)	最大孔食深さ (μm)	クラッド率 (%)	備考
1	0.265	1.52	48	16.4	本発明
2	0.236	1.16	41	19.4	
3	0.249	1.19	35	13.6	
4	0.249	0.90	76	11.5	
5	0.258	0.84	43	10.2	
6	0.252	0.85	92	12.8	
7	0.254	0.34	120	13.3	比較例
8	0.235	0.75	146	10.8	
9	0.263	0.67	118	9.4	
10	0.263	0.71	113	11.6	

【0051】表2から明らかなように、残留Zn濃度が0.8以上であるとき、最大孔食深さが100μm以下と小さく、ろう付け後に優れた耐食性が示されている。Mg及びBeの含有量が本発明で規定した範囲にある試験番号5のプレーティングシートでは、Mg含有量を0.55重量%と比較的の低めに設定しているにも拘らず、残留Zn濃度が0.84重量%で、良好な耐孔食性をもつことが判る。

【0052】実際の熱交換器用として考慮するとき、合格ラインは、残留Zn濃度が0.8~1.5重量%の範囲にあること及び最大孔食深さが100μm以下であることが要求される。本発明に従った試験番号1~6のプレーティングシートは、何れもこの要求を満足するものである。また、ろう付け性にも優れ、ろう付け後のプレーティングシートは、17kgf/mm²以上の引張り強さ*

*をもっていた。

【0053】また、全体に対する皮材の厚さの比率、すなわち、クラッド率を表2に合わせ示した。クラッド率は皮材の厚みに比例するが、表1に示されるように何れも本実施例のプレーティングシートは、要求特性を満足する合格品であった。

【0054】

【発明の効果】以上に説明したように、本発明においては、各層間の反応や合金元素の拡散等を考慮して芯材、皮材及びろう材の材質を特定することにより、芯材の強度を向上させると共に、ろう付け性を低下させるMgがろう材層に拡散することを抑制しながら、皮材中の残留Zn濃度を0.8重量%以上に確保している。これにより、耐食性、ろう付け性、ろう付け後の強度等において優れたプレーティングシートが得られる。

フロントページの続き

(72)発明者 小林 達由樹

静岡県庵原郡庵原町蒲原1丁目34番1号

株式会社日軽技研内